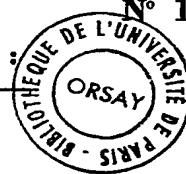


BREVET D'INVENTION

P.V. n° 35.631

N° 1.459.375
Classification internationale : C 08 g

Copolymères linéaires oxadiazole-imide.

Société dite : WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 20 octobre 1965, à 16^h 17^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 octobre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 du 18 novembre 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 octobre 1964,
sous le n° 405.573, au nom de M. Lawrence W. FROST.)

La présente invention a trait à une classe de nouveaux copolymères linéaires oxadiazole-imide. Plus particulièrement, les copolymères oxadiazole-imide comprennent les polymères essentiellement infusibles et insolubles dans lesquels les groupes aromatiques sont liés ensemble en partie par des groupes oxadiazoles et en partie par des groupes imides cycliques.

L'invention a trait aux nouveaux copolymères oxadiazole-imide, au procédé pour les préparer et à leurs emplois.

Les polymères linéaires de l'invention sont caractérisés par une stabilité aux hautes températures et vis-à-vis de l'oxydation extraordinairement élevées, de bonnes propriétés filmogènes, une excellente dureté et d'autres propriétés physiques qui les rendent particulièrement convenables pour l'emploi comme résines pour moulages, stratifiés revêtements de fil, pellicules pour l'isolation électrique ou pour les emplois en mécanique et en électricité, comme filaments, adhésifs et produits analogues.

L'invention a comme principal objet de fournir :

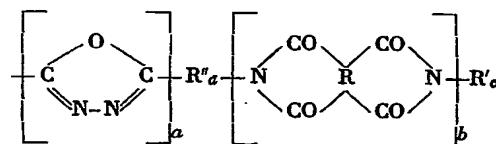
Une classe de nouvelles compositions résineuses comprenant des copolymères dans lesquels les groupes aromatiques sont liés ensemble en partie par des groupes oxadiazoles et en partie par des groupes imides cycliques ;

Des précurseurs polymères solubles ou produits intermédiaires à partir desquels on peut appliquer les copolymères et les transformer à l'état infusible et insoluble par action de la chaleur ;

Un nouveau procédé de préparation des copolymères oxadiazole-imide.

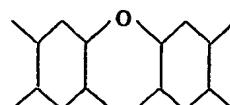
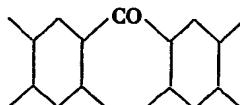
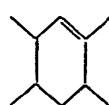
D'autre objets apparaîtront à partir de la description détaillée ci-après de l'invention.

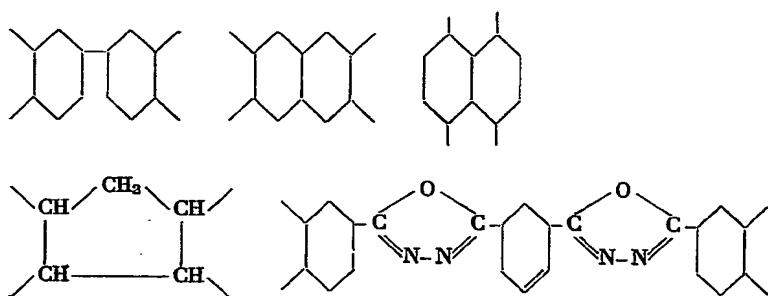
D'une façon générale, les nouvelles compositions résineuses essentiellement infusibles et insolubles de l'invention présentent la formule générale suivante :



dans laquelle R est radical organique tétravalent, R' et R'' sont des radicaux aromatiques divalents, a, c et d sont des nombres entiers positifs présentant des valeurs comprises entre 0 et 100 000 environ, choisis de telle sorte qu'on ait au moins un groupe oxadiazole et au moins deux groupes imides présents dans la molécule, b est un nombre positif ayant une valeur comprise entre 1 et 100 000 environ, la somme de a, c, b et d ayant une valeur comprise entre 10 et 400 000 environ.

Dans la formule de structure ci-dessus R est un radical organique tétravalent dérivant d'un dianhydride d'acide tétracarboxylique et dans lequel les quatre liaisons sont disposées de telle sorte que les noyaux imides peuvent comporter 5 ou 6 éléments. Les radicaux organiques typiques qui peuvent être présents sous forme R comportent les suivants :



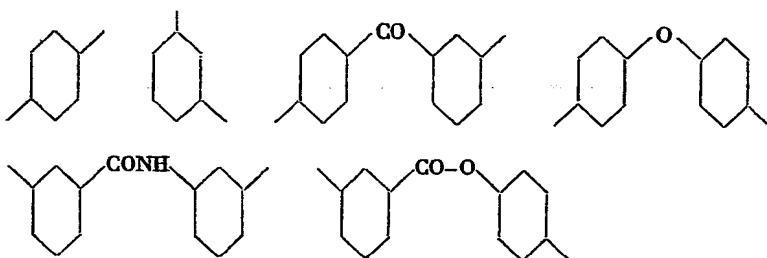


Un ou plusieurs de ces radicaux peuvent être présents dans le copolymère.

Evidemment, on peut aussi avoir d'autres radi-

caux organiques tétravalents similaires dans la structure de polymère.

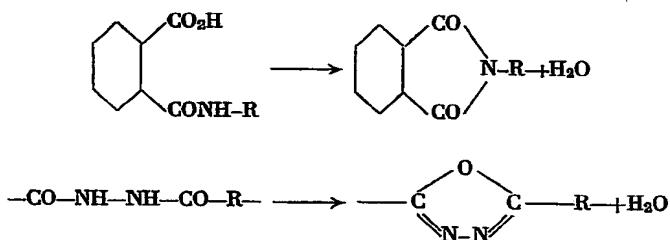
Les radicaux aromatiques divalents typiques (R' et R'') comprennent les radicaux suivants :



D'autres radicaux aromatiques divalents peuvent être incorporés dans la structure du polymère. Un ou plusieurs types de radicaux aromatiques divalents peuvent être introduits dans la structure du polymère.

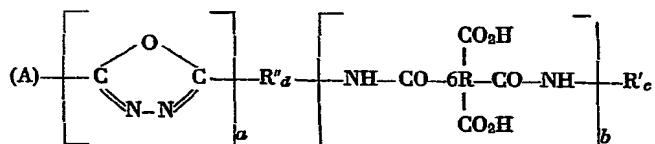
Les polymères vulcanisés sont essentiellement infusibles et insolubles. La demanderesse a trouvé toutefois qu'on peut facilement préparer les précurseurs ou produits intermédiaires polymères solubles à partir de ceux-ci pour obtenir des polymères finals par chauffage ou par procédé de vul-

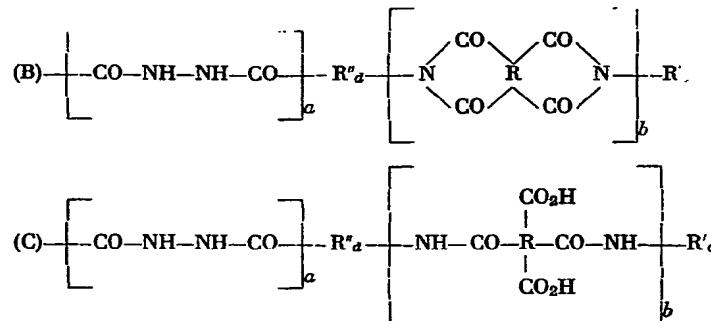
canisation chimique. Les solutions des produits intermédiaires constituent un moyen convenable pour appliquer des polymères sur un substrat ou pour couler des pellicules, pour tirer des fibres ou fabriquer de toute autre manière ces éléments. Aussi bien les groupes imides que les groupes oxadiazole sont engendrés par des réactions de déshydratation. Les premiers dérivent d'un groupe acide amide et les derniers d'un groupe hydrazide. Les réactions impliquées sont illustrées par les équations suivantes :



A partir de ces réactions typiques, il ressort que les précurseurs de polymères ou les produits in-

termédiaires peuvent avoir une ou plusieurs des structures suivantes :





où R, R', R'', a, b, c, d ont les mêmes valeurs que ci-dessus.

Dans ces produits intermédiaires, aussi bien l'acide amique que les groupes hydrazides exercent un effet solubilisant sur les polymères et en conséquence tous les trois types sont intéressants. On a établi toutefois que la liaison acide amique est plus efficace que la liaison hydrazide pour communiquer la solubilité au polymère.

Une autre différence entre les groupes précurseurs réside dans leur vitesse relative de déshydration lorsqu'on les chauffe. Par exemple, la conversion d'un acide amique en un groupe imide se déroule plus rapidement ou dans des conditions plus douces que la conversion d'un groupe hydrazide en un groupe oxadiazole. Si les deux groupes sont présents, l'acide amique est transformé presque complètement en imide avant qu'il ne se produise une conversion appréciable de l'hydrazide en oxadiazole. Un durcissement par étapes de ce type est intéressant dans certaines applications. Par exemple, dans la fabrication de stratifiés ou dans la liaison adhésive, il est désirable qu'il se forme une résine relativement stable, partiellement durcie en tant que revêtement sur le substrat. Au cours de l'opération de liaison subséquente, on fournit une quantité supplémentaire de chaleur et on applique une pression et la résine doit s'écouler suffisamment pour lier ensemble ou remplir les interstices du substrat avant de durcir à l'état infusible.

Pour la stabilité thermique maximale du polymère final, il est désirable que la conversion des deux groupes imide et oxadiazole soit complète. Cet objectif est atteint le mieux en formant des liaisons oxadiazoles par déshydratation chimique ou thermique du monomère qui peut alors être purifié convenablement avant polymérisation.

Ce procédé donne naissance au produit intermédiaire acide amique - oxadiazole qu'on peut faire durcir soit par apport de chaleur, soit par une déshydratation chimique. Etant donné que la conversion en imide se déroule facilement et de façon quantitative, la purification n'est pas nécessaire à ce stade.

On réalise le procédé de polymérisation en dissol-

vant les produits intermédiaires choisis dans un solvant convenable, par exemple diméthyl acétamide et en agitant le mélange à des températures relativement basses, par exemple température ambiante jusqu'à 2° - 10° et jusqu'à ce qu'on ait atteint la viscosité désirée. La préparation des monomères, leur réduction en dérivés amino et la préparation des produits intermédiaires copolymères ressortiront des exemples spécifiques.

L'invention sera décrite plus particulièrement dans les exemples spécifiques ci-après. Il est bien entendu que les exemples sont donnés uniquement à titre illustratif. Dans ces exemples, on utilise les symboles suivants pour représenter à la fois le dérivé monomère lui-même et la partie du composant incorporé dans un monomère ou un polymère après réaction d'un ou plusieurs dérivés fonctionnels :

BTDA : Dianhydride de l'acide 3,3', 4, 4' - benzophénone tétracarboxylique;

CPDA : Dianhydride de l'acide 1, 2, 3, 4 cyclopentane-tétracarboxylique;

DAPE : Ether bis-aminophényle 4, 4';

H : Hydrazine mono-substituée sur un ou les deux atomes d'azote;

IP : Isophtaloyle;

MAB : m-aminobenzoyle;

MAP : m-aminophényle;

MNB : m-nitrobenzoyle;

MNP : m-nitrophényle;

MP : m-phénylène;

NTDA : Dianhydride de l'acide 1, 4, 5, 8 - naphtalène - tétracarboxylique;

ODZ : 1, 3, 4, oxadiazole substitué en positions 2 et 5;

OX : Oxalyle;

PAB : P-aminobenzyle;

PAP : P-aminophényle;

PMDA : Dianhydride pyromellitique;

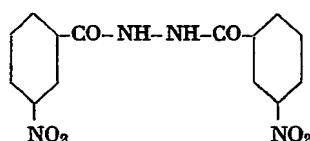
PNB : P-nitrobenzoyle;

PNP : P-nitrophényle;

TMA : Anhydride triméllitique;

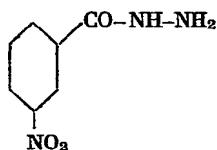
TMAC : Chlorure d'anhydride triméllitique.

A. Préparation des dérivés monomères. — Exemple I. — Préparation de la N,N'-bis (m-nitrobenzoyl)-hydrazine, (MNB)₂H



On agite un mélange de 1 500 cm³ d'acétone, 212 g (2 mols) de carbonate de sodium et 59 g (1 mol) d'hydrate d'hydrazine à 85 %, rapidement, tandis qu'on ajoute une solution de 371 g (2 mols) de chlorure de m-nitrobenzoyle dans 1 000 cm³ d'acétone, en 2, 1/2 heures. On agite le mélange pendant 3 heures encore et, ensuite, on évapore, dans un courant d'azote, à la température ambiante au voisinage de la siccité. On mélange le résidu avec 1 000 cm³ de HCl 2,4 N et on sépare par filtration le solide blanc résultant on le lave à l'eau et on le fait recristalliser à partir d'une solution dans environ 5 000 cm³ d'acide acétique glacial. On lave les aiguilles blanches fines à l'acide acétique, puis au méthanol, et on sèche à 135 °C pour obtenir 153 g (46 % de rendement) de N,N'-bis (m-nitrobenzoyl)-hydrazine, P.F. 245 °C.

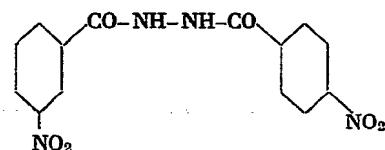
Exemple II. — Préparation du m-nitrobenzhydrazide MNB-H.



On chauffe à reflux un mélange de 167 g (1 mol) d'acide m-nitrobenzoïque et 160 g (5 mols) de méthanol, en agitant, pendant 3 heures tout en faisant passer un courant de HCl sec dans le mélange. On sépare par filtration un précipité formé au refroidissement à la température ambiante, et on

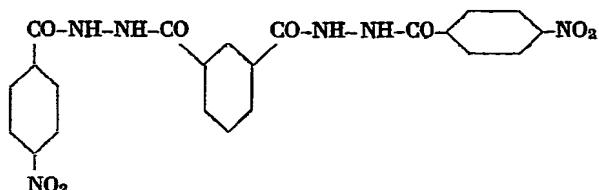
le dissout dans le méthanol chaud. On chauffe la solution à l'ébullition pendant 10 minutes avec un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de calcium anhydre et ensuite on filtre. On agite le filtrat et on le chauffe à reflux tout en ajoutant 118 g (2 mols) d'hydrate d'hydrazine à 85 %. On chauffe le mélange à reflux pendant 90 minutes et on abandonne au refroidissement. On sépare par filtration le produit solide et on le fait recristalliser à partir de sa solution dans l'eau pour obtenir 258 g de m-nitrobenzhydrazine, p.F. 155-155,5 °C.

Exemple III. — Préparation de N-(m-nitrobenzoyl) - N'-(p - nitrobenzoyl) - hydrazine, MNB-H-PNB.



On agite un mélange de 91,5 g (0,5 mol) de m-nitrobenzhydrazide de l'exemple II, 53 g (0,5 mol) de carbonate de sodium de 200 cm³ de diméthylacétamide, tout en ajoutant lentement une solution chaude de 93 g (0,5 mol) de chlorure de p-nitrobenzoyle dans le xylène. On utilise un bain de glace pour maintenir le mélange au-dessous de 100 °C. On continue à agiter pendant 30 minutes, après quoi le produit est presque complètement solide. Après deux heures, on ajoute 1 500 cm³ d'eau et une quantité suffisante de HCl pour rendre le mélange légèrement acide. On sépare, par filtration, le solide blanc formé, on le lave à l'eau et on fait recristalliser à partir de sa solution dans l'acide acétique glacial pour obtenir 144 g (87 % de rendement) d'aiguilles jaune pâle, P.F. 250-251 °C.

Exemple IV. — Préparation d'isophthal - bis - [N' - (p - nitrobenzoyl) - hydrazide], (PNB - H₂) IP.

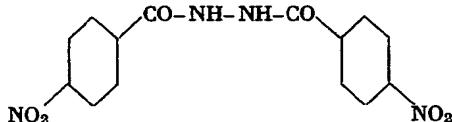


On agite un mélange de 48,5 g (0,25 mol) d'isophthalidihydrazide, 53 g (0,5 mole) de carbonate de sodium et 200 g de diméthylacétamide, tout en ajoutant lentement une solution de 140 g (0,75 mol) de chlorure de p-nitrobenzoyle dans 100 g de diméthylacétamide. Il se produit une réaction exothermique avec formation transitoire d'une couleur

rouge foncé. Lorsqu'on a ajouté la majeure partie de la solution, le mélange réactionnel se solidifie. Après repos pendant un nuit, on broie le solide, on le mélange avec 1 000 cm³ d'eau et suffisamment de HCl pour rendre le mélange légèrement acide. Il se sépare un solide légèrement jaune, on l'élimine par filtration et on le fait recristalliser

à partir de sa solution dans le diméthylacétamide et on sèche pour donner 88 g (72 % de rendement) d'un produit granulaire blanc, P.F. 316 °C.

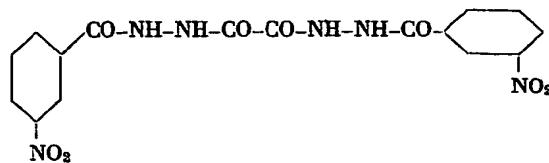
Exemple V. — Préparation de N, N' bis (p - nitrobenzoyl) - hydrazine (PNB)₂H.



On agite une solution de 250 cm³ d'eau, 5,9 g (0,1 mol) d'hydrate d'hydrazine à 85 % et 55 g (0,4 mol) d'acétate de sodium trihydrate dans un mélangeur Waring, tout en ajoutant rapidement une solution chaude de 37 g (0,2 mol) de chlorure de p-nitrobenzoyle dans 250 cm³ de benzène. Il se forme un précipité lourd. On ajoute 50 cm³ d'eau supplémentaire et on poursuit l'agitation pendant trois minutes. On élimine par filtration le produit solide, on le lave avec du benzène et de l'eau et on le sèche à 100 °C sous vide. On obtient une poudre jaune pesant 30 g (91 % de rendement), P.F. 294 °C. La recristallisation à partir de la solution dans un mélange de diméthylacétamide et

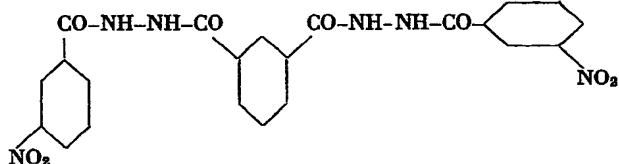
d'eau fait augmenter le point de fusion à 296-297 °C.

Exemple VI. — Préparation d'oxalyl -bis [N' - (m - nitrobenzoyl) - hydrazide] : (MNB - H)₂OX.



On agite un mélange de 500 cm³ d'eau, 12 g (0,1 mol) d'oxalylidihydrazide et 32 g (0,3 mol) de carbonate de sodium dans un mélangeur Waring tout en ajoutant lentement une solution de 38 g (0,2 mole) de chlorure de m-nitrobenzoyle. Il se forme une suspension très épaisse qu'on mélange encore avec 500 cm³ d'eau et qu'on agite à la main pendant plusieurs minutes. On lave le produit solide à l'acide acétique dilué, on filtre, on lave à l'eau, on fait recristalliser à partir de la solution dans un mélange de diméthylacétamide et d'eau et on fait sécher pendant 2 heures à 150 °C pour obtenir 36 g (100 % de rendement) d'une poudre blanche, P.F. environ 326 °C avec décomposition.

Exemple VII. — Préparation d'isophtal - bis [N' (m - nitrobenzoyl) hydrazide]. (MNB - H₂) IP.



On agite un mélange de 48,5 g (0,25 mol) d'isophthalidihydrazide, 250 g de diméthylacétamide et 58 g (0,55 mol) de carbonate de sodium tout en ajoutant lentement une solution de 102 g (0,55 mol) de chlorure de m-nitrobenzoyle dans 200 cm³ de benzène. On poursuit l'agitation pendant 2 heures et on verse le mélange dans 21 cm³ d'eau. On rend légèrement acide à l'aide de HCl et on filtre le produit solide, on le lave à l'eau et on le fait recristalliser à partir de la solution dans un mélange de diméthylacétamide et d'eau et on sèche à 100 °C sous vide. On obtient une poudre blanche pesant 99 g (81 % de rendement), P.F. 288-290 °C.

Exemple VIII.

Conversion d'hydrazides en oxadiazoles. — Le procédé général utilisé pour transformer les hydrazides substituées en oxadiazoles correspondants consiste à mélanger les hydrazides avec dix fois leur poids d'acide polyphosphorique (84,5 % de P₂O₅), à chauffer le mélange lentement à 200-220 °C, en agitant, à refroidir à environ 120 °C et à verser

dans l'eau. On filtre le produit solide obtenu, on le fait recristalliser à partir de sa solution dans un solvant convenable, habituellement le diméthylacétamide. En utilisant ce procédé, on prépare les oxadiazoles suivants :

Nom en code	Rendement	P. F.	A partir du produit de l'exemple n°
			% °C
(MNP) ₂ -ODZ	74	233,5-234	I
MNP-ODZ-PNP ...	62	251,5-252	III
(PNP) ₂ -ODZ	97	314,5-315	V
(MNP-ODZ) ₂	58	278 -279	VI
(MNP-ODZ) ₂ -MP ...	80	328 -331	VII

Exemple IX.

Hydrogénéation de dérivés nitro. — On prépare des diamines par hydrogénéation de différents composés dinitro. Dans la plupart des cas, on hydro-

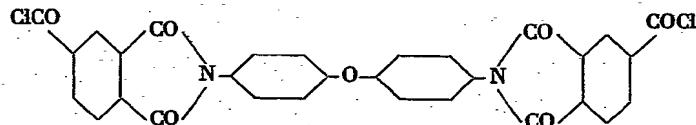
gène un mélange de 20 à 30 g de dérivés dinitro, 200 cm³ de diméthylacétamide et 1 g de catalyseur palladium/carbone dans un appareil oscillant, sous 2,8 - 4 kg/cm² et à 60-80 °C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'hydrogène. On filtre la solution résultante et on fait passer le filtrat dans une colonne de 1 x 20 cm d'alumine absorbante, passant au tamis de 80 mailles, ne passant pas au tamis de 200 mailles. On mélange la solution jaune-clair résultante avec environ un volume égal d'eau et on abandonne à la cristallisation. On sépare

le produit solide par filtration, on sèche dans un four sous vide à 100-125 °C. La diamine obtenue à partir de (MNP-ODZ)₂ (exemple VIII) est transformée en un produit plutôt insoluble dans le diméthylacétamide. On le dissout dans l'hexaméthyl-phosphoramide pour obtenir une solution convenable que l'on envoie dans une colonne d'alumine.

On donne ci-après les diamines préparées comme indiqué :

Diamine n°	Nom en code	Rendement	P.F.	Préparé à partir du produit de l'exemple n°
		%	°C	
1.....	(MAB) ₂ -H	90	261 - 261,5	I
2.....	MAB-H-PAB	94	219 - 220	III
3.....	IP-(PAB-H) ₂	95	305 - 306	IV
4.....	(MAP) ₂ -ODZ	86	250,5 - 251,5	VIII (MNP) ₂ -ODZ
5.....	MAP-ODZ-PAP	89	239 - 239,5	VIII MNP-ODZ-PNP
6.....	(PAP) ₂ -ODZ	68	262,5 - 263	VIII (PNP) ₂ -ODZ
7.....	(MAP-ODZ) ₂	59	347,5 - 348	VIII (MNP-ODZ) ₂
8.....	(MAP-ODZ) ₂ -MP	94	273 - 277	VIII (MNP-ODZ) ₂ -MP

Exemple X. — Préparation d'oxy - bis - [N - (4' - phényle) - 4 - (chlorocarbonyl) - phtalimide], (TMAC)₂ DAPE.



On agite lentement une solution de 50 g (0,25 mol) de 4,4'-oxydianiline dans 150 g de diméthylacétamide tout en ajoutant lentement 96 g (0,50 mol) d'anhydride trimellitique. On maintient la température au-dessous de 40 °C en refroidissant avec de l'eau. On ajoute encore 50 g de diméthylacétamide pour diminuer la viscosité et on agite le mélange pendant 26 heures. On obtient une solution claire à laquelle on ajoute 56 g (0,55 mol) d'anhydride acétique, puis 10 g de pyridine. Il se forme un précipité sur une période de plusieurs heures. On chauffe le mélange à 160 °C pour coaguler le solide etachever la réaction. Après refroidissement, on sépare le solide par filtration. On obtient aussi une petite quantité de produit solide en diluant le filtrat avec l'eau. On réunit les deux quantités de solide et on fait recristalliser à partir de la solution dans le diméthylacétamide pour obtenir 102 g (75 % de rendement) d'une poudre jaune-orange, (TMA)₂DAPE., P.F. 384-386 °C.

On chauffe à reflux une partie de ce produit (27,4 g, 0,05 mol) pendant 2 heures avec 50 g (0,42 mol) de chlorure de thionyle. On ajoute un mélange de 5 cm³ de diméthylformamide et 25 cm³ de benzène et on poursuit le reflux pendant 3 heures encore. On sépare le produit par filtration, on le lave avec du benzène et on sèche pendant 1 heure à 150 °C pour obtenir 29 g (99 % de rendement) de chlorure diacylique, P.F. 242,5-243,5 °C.

B. — Préparation et vulcanisation d'un polymère imide-hydrazide.

Exemple XI.

Préparation de polymère (DAPE-TMA)₂(IP-H₂)

On agite une solution de 1,942 g (0,01 mol) d'isophtaldihydrazide dans 50 cm³ d'hexaméthylphosphoramide, à 0-2 °C, tout en ajoutant 5,83 g (0,01 mol) du produit de l'exemple I. On maintient la solution à 2-5 °C pendant 3 heures et on agite pendant une nuit tout en réchauffant lente-

ment à la température ambiante. On obtient une solution visqueuse jaune-clair qu'on verse rapidement dans de l'eau agitée. On lave le précipité obtenu, trois fois à l'eau distillée et deux fois à l'acétone, et on sèche pendant 30 minutes à 150 °C pour obtenir une poudre jaune-pâle, pesant 6,64 g (94 % de rendement). Une solution à 10 % de polymère dans le diméthylacétamide est une solution jaune clair lorsqu'elle est chaude, mais elle se transforme en gel à la température ambiante. Une solution à 5 % se comporte de façon analogue mais demande environ 1 heure à la température ambiante pour se transformer en un gel que l'on ne peut couler. Les deux gels redeviennent fluides par agitation à la température ambiante. On soumet une pellicule de solution à cuisson pendant 1 heure à 150 °C et ensuite pendant 2 heures à 300 °C pour obtenir une pellicule de couleur ambrée, claire et flexible aux endroits très minces, mais opaque et craquelée dans les sections de 0,025 mm d'épaisseur. La pellicule est insoluble dans le diméthylacétamide chaud, mais une pellicule analogue sans cuisson à 300 °C se dissout lentement dans le diméthylacétamide chaud.

C. — *Préparation et vulcanisation des polymères acides amiques - hydrazides.*

Exemple XII.

Réaction de diamino-hydrazide avec les dianhydrides. — On fait réagir les dérivés diamino-hydrazides décrits dans l'exemple IX (monomère 1-3) avec des dianhydrides suivant le procédé général ci-après. On dissout la diamine dans une quantité suffisante de diméthylacétamide pour obtenir une solution à 20-25 % de polymère et on agite la solution à la température ambiante tout en ajoutant du dianhydride solide par portions. On détermine périodiquement la viscosité en mesurant le temps d'écoulement de la solution dans un tube de verre plongeant dans le milieu réactionnel. Lorsque la viscosité atteint un maximum, on arrête l'addition. La quantité d'anhydride requise dans chaque cas représente 1 % de celle qui est calculée. Le produit dans tous les cas est une solution claire, jaune, visqueuse. On dilue une partie pour obtenir une solution à 0,5 % avec du diméthylacétamide pour la détermination de la viscosité inhérente, valeurs qui sont reportées au tableau ci-après.

Polymère n°	Diamine de l'exemple IX	Anhydride (1)	Viscosité inhérente à 25 °C décilitre/gramme
O 1-1.....	1. (MAB) ₂ -H	PMDA	0,53
O 1-2.....	1. (MAB) ₂ -H	BTDA	0,65
O 1-3.....	2. MAB-H-PAB.....	BTDA	0,724
O 1-4.....	3. IP-(PAB-H) ₂	BTDA	0,924

(1) PMDA dianhydride pyromellitique.
BTDA dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique.

Exemple XIII.

Durcissement des polymères acide amique-hydrazide. — On coule des pellicules par cuisson des solutions obtenues dans l'exemple XII sur de l'aluminium, dans l'air, à 150 °C, pendant 205 heures. On obtient des pellicules flexibles jaune-clair. La pellicule obtenue à partir de OI-2 est particulièrement tenace. On peut l'enlever du substrat et la plier et déplier plusieurs fois, sans qu'il se produise des craquelures. Les pellicules coulées de cette manière sont, dans une large mesure, sous forme imide-hydrazide. La conversion en imide-oxadiazole demande un chauffage supplémentaire. Par exemple, on prépare une pellicule mince de polymère OI-1 par cuisson pendant 5 heures à 150 °C et pendant 8 heures à 200 °C pour achever la transformation en imide et, ensuite, à 325 °C. Les pertes de poids

à 325 °C sont les suivantes :

Durée heures	Perte de poids à 325 °C		
			%
1.....			3,1
4.....			4,8
21.....			7,4
28.....			8,1
45.....			8,6
145.....			11,6
195.....			12,9
241.....			14,1
310.....			15,7

La perte rapide de poids jusqu'à 25 heures est

due à la transformation des groupes hydrazides en groupes oxadiazoles avec perte d'eau. Au delà de ce point, la vitesse de perte est sensiblement constante de l'ordre de 0,029 %/heure et probablement représente une dégradation lente du polymère durci.

Les spectres d'absorption infrarouges des pellicules très minces de OI-1 et de OI-2 sur des plaques de sel sont mesurés de façon périodique lors du chauffage des échantillons pendant 20 heures à 130 °C sous vide, puis pendant 80 heures à 210 °C sous vide et ensuite pendant 48 heures à 325 °C dans l'air. La formation d'imide (pics à 5,65, 5,85 et 7,25 microns) est pratiquement complète à la fin du traitement à 130 °C. Les pics oxadiazole à 6,5 et 6,65 microns commencent à apparaître au cours du chauffage à 210 °C et atteignent leur valeur maximale dans les premières heures à 325 °C. La dégradation du polymère à 325 °C est accompagnée d'un lent affaiblissement de toutes les bandes d'absorption.

D. Préparation et durcissement des polymères acide amique-oxadiazole.

Exemple XIV.

Réaction de diaminooxadiazoles avec BTDA. — On répète le processus de l'exemple XII en utilisant les diamino-oxadiazoles décrits dans l'exemple IX avec le dianhydride de l'acide 3,3',4,4' benzophénonetétracarboxylique et une quantité suffisante de diméthylacétamide pour donner des solutions à 15 %. On détermine des viscosités inhérentes sur des solutions à 0,5 % de ces polymères à 25 °C et on obtient les résultats suivants :

Polymère N°	Diamine de l'exemple IX	Viscosité inhérente à 25 °C
		dl/g
OI-2A ...	4. (MAP) ₂ -ODZ	0,703
OI-3A ...	5. MAP-ODZ-PAP	1,052
OI-5A ...	6. (PAP) ₂ -ODZ	1,141
OI-6A ...	7. (MAP-ODZ) ₂	0,306
OI-7A ...	8. (MAP-ODZ) ₂ -MP	0,422

En outre, on prépare des copolymères par un procédé analogue en utilisant les combinaisons suivantes de réactifs :

(Voir tableau colonne suivante.)

Lorsqu'on emploie plus d'une amide, on dissout le mélange de diamines dans DMAC avant l'addition de dianhydride. Lorsqu'on utilise plus d'un dianhydride, on ajoute un mélange intime de dianhydrides solides à la solution de diamine. Dans

Diamine de l'exemple IX proportion molaire	Dianhydride proportion molaire
0,5 (MAP) ₂ -ODZ+0,5(PAP) ₂ -ODZ ...	1,0 PMDA
1,0 (MAP) ₂ -ODZ	0,6 BTDA + 0,4 PMDA
1,0 MAP-ODZ-PAP	0,9 BTDA + 0,1 CPDA
1,0 (MAP) ₂ -ODZ	0,95 BTDA + 0,05 NTDA
0,5 (MAP) ₂ -ODZ+0,5(MAP-ODZ) ₂ -IP	0,5 PMDA + 0,5 BTDA

tous les cas, on obtient des solutions visqueuses à partir desquelles on peut couler des pellicules par le procédé de l'exemple XV.

Exemple XV.

Durcissement de polymères acide amique - oxadiazole. — On coule, sur de l'aluminium, des pellicules minces à partir de différents produits de l'exemple XIV par cuisson dans l'air pendant une heure successivement à chacune des températures suivantes : 50 - 100, 100 - 150, 200, 250, 300 °C et une demi-heure à 325 °C. Les pellicules sont toutes entièrement claires et légèrement ambrées. A la fin de la cuisson à 150 °C, toutes sont flexibles, mais seul le produit provenant de OI-3A peut subir des pliures à arête vive sans se craqueler. Après cuisson à 325 °C, toutes les pellicules peuvent être pliées à arête vive de façon répétée, sans craquelure. Elles adhèrent très fermement à l'aluminium et on ne peut pas les enlever par pelage. Les pellicules coulées à partir des mélanges de OI-2A et OI-5A ainsi que des mélanges de OI-2A et OI-6A et OI-1 (exemple XII) donnent des propriétés analogues.

E. Stabilité thermique et propriétés mécaniques.

Exemple XVI.

Perte de poids de pellicules imide-oxadiazole. On coule des pellicules de 0,025 mm d'épaisseur à partir des produits de l'exemple XIV, sur de l'aluminium, par le procédé de l'exemple XV. On leur fait subir le vieillissement dans l'air, dans un four à tirage forcé, à 325 °C avec mesure périodique de la perte de poids.

Les résultats sont les suivants :

(Voir tableau page suivante.)

Les pellicules après vieillissement sont intactes, de couleur claire ambrée et tout à fait flexibles.

Exemple XVII.

Stratifié oxadiazole-imide. — On applique une solution à 15 % de OI-2A (exemple XIV) par

Durée de vieillissement	Perte de poids				
	01-2A	01-3A	01-5A	01-6A	01-7A
heures	%	%	%	%	%
18.....	1,6	1,1	0,6	7,9	1,8
45.....	1,4	1,5	1,3	9,9	1,9
139.....	2,6	1,6	1,7	15,0	5,5
187.....	3,2	2,4	2,3	16,4	6,0
332.....	4,4	3,6	4,1	18,8	9,1

trempage, sur douze feuilles de 325 x 325 mm de tissu de fibre de verre E n° 181 (avec encollage à l'aide du produit « A 1100 »). On applique trois revêtements successifs. Après chaque couche, on fait sécher le tissu à l'air pendant 12 minutes et ensuite on soumet à cuisson dans un four à tirage forcé pendant 24 minutes, à 100 °C, 36 minutes à 160 °C et 15 minutes à 282 °C. Les tissus traités comportent 32,4 % de résine. On coupe les feuilles

à 300 x 300 mm, on les empile, et on presse pendant 1 heure sous 14 kg/cm² à 380 °C. On obtient une plaque brun foncé, bien soudée, brillante, dure et contenant 32,0 % de résine. L'épaisseur moyenne est de 3,25 mm. On mesure les propriétés en flexion sur des éprouvettes de 25 x 100 mm découpées dans la plaque. On obtient les résultats suivants :

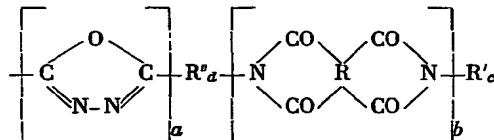
Initiale, à la température ambiante	Résistance en flexion		Module en flexion
	kg/cm ²	kg/cm ²	
Initiale, à la température ambiante.....	3 150	0,18 $\times 10^6$	
A 315 °C, après 24 heures à 315 °C	1 743	0,134 $\times 10^6$	
A 315 °C, après 250 heures à 315 °C	812	0,143 $\times 10^6$	
A 315 °C, après 500 heures à 315 °C	728	0,154 $\times 10^6$	

On prépare des stratifiés analogues à partir de produits intermédiaires acide amique -hydrazide et imide-oxadiazole. Les produits présentent des propriétés physiques exceptionnellement bonnes et une stabilité thermique exceptionnelle.

A partir de la description ci-dessus et des exemples illustratifs, on voit que l'on fournit à l'homme de l'art une nouvelle classe de copolymères résineux oxadiazole-imide. Les résines sont facilement préparées et sont caractérisées par des propriétés physiques exceptionnelles et une stabilité thermique fortement améliorée. Elles conviennent pour l'isolation électrique, les stratifiés pour haute température, les pellicules coulées, les poudres à mouler et emplois analogues.

RÉSUMÉ

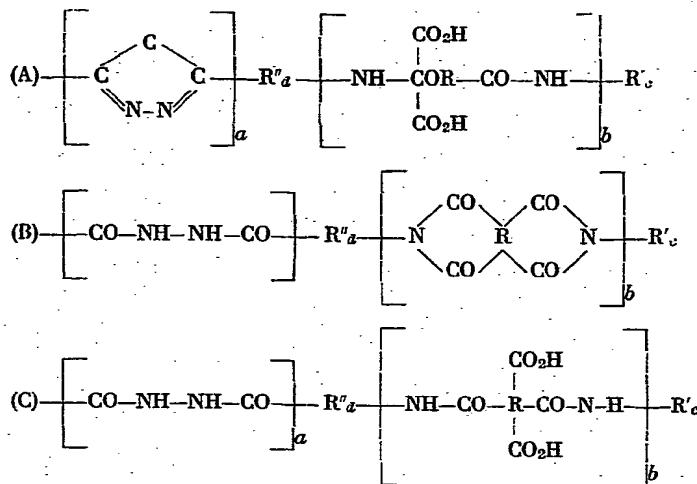
L'invention a pour objet principalement un copolymère - oxadiazole - imide insoluble et infusible présentant la formule générale :



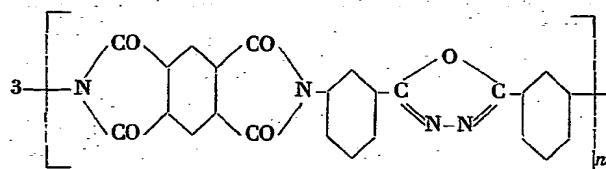
dans laquelle R est un radical organique tétravalent dans lequel les quatre valences sont disposées de telle sorte que les noyaux imides comportent 5 à 6 chaînons, R' et R'' sont des radicaux aromatiques divalents, a, c et d sont des nombres entiers positifs ayant des valeurs comprises entre zéro et 100 000 et sont choisis de telle sorte qu'il y ait au moins un groupe oxadiazole et au moins deux groupes imides dans la molécule, b est un nombre entier positif ayant une valeur comprise entre 1 et 100 000 environ, la somme de a, b, c et d ayant une valeur comprise entre 10 et 400 000.

L'invention peut présenter isolément ou en combinaison les caractéristiques suivantes :

a. L'édit copolymère est obtenu en chauffant au moins un produit intermédiaire soluble choisi dans le groupe comprenant :

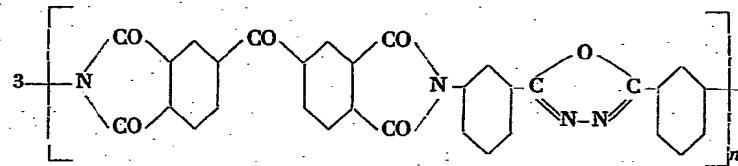


b. Ledit copolymère présente une formule de structure :



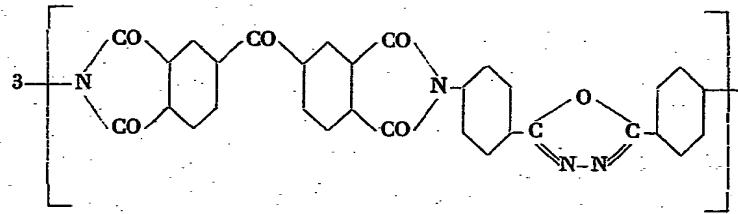
dans laquelle n est un nombre entier compris entre 10 et 100 000 environ;

c. Ledit copolymère présente une formule de structure :



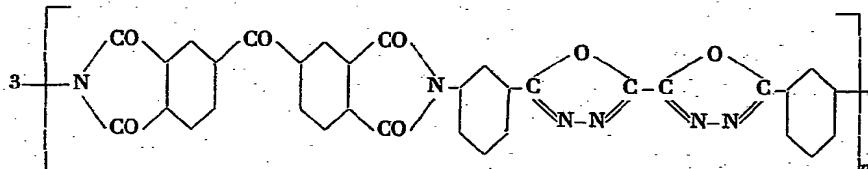
dans laquelle n est un nombre entier compris entre 10 et 100 000 environ;

d. Ledit copolymère présente la formule de structure :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 10 et 100 000 environ;

e. Ledit copolymère présente la formule de structure :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 10 et 100 000 environ;

f. Un stratifié stable à la chaleur est formé de couches de tissu de verre imprégnées et soudées ensemble par ledit copolymère;

g. Une pellicule de résine coulée, mince, caractérisée par une flexibilité et une stabilité à la cha-

leur exceptionnelles est constituée à partir dudit copolymère;

h. Un conducteur isolé du point de vue électrique, comporte un revêtement en ledit copolymère.

Société dite :
WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

Par procuration :
Office JOSSE

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15^e)

THIS PAGE BLANK (USPTO)